

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110888
(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C07F 9/10
A23D 9/06
A61K 7/00
C09K 15/32
C09K 15/34
C11B 5/00

(21)Application number : 07-268582

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.1995

(72)Inventor : TOTANI YOICHIRO
HARA SETSUKO
OKUBO TAKESHI
TANAKA YUKIHISA
HIBINO HIDEHIKO

(54) PHOSPHOLIPID COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phospholipid composition having sufficient resistance to oxidation, thus useful, e.g. as an antioxidant for foods, cosmetics, medicines, oil-and-fat, etc., by incorporating a phospholipid with each specific amount of a carotenoid-based coloring matter and tocopherol.

SOLUTION: This phospholipid composition directly useful as e.g. an antioxidant for foods, cosmetics and medicines, etc., because of having sufficient resistance to oxidation is obtained by incorporating 100 pts.wt. of a phospholipid having highly unsaturated fatty acid residue and extracted from e.g. salmon roe oil with 0.01-0.1 pt.wt. of a carotenoid-based coloring matter such as astaxanthin, tunaxanthin, lutein or zeaxanthin and 0.01-1.0 pt.wt. of tocopherol. An oil-and-fat composition useful as e.g. a food or medicine can be obtained by incorporating 100 pts.wt. of a triglyceride having highly unsaturated fatty acid residue with 10-50 pts.wt. of this phospholipid composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-110888

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 F 9/10		9450-4H	C 07 F 9/10	A
A 23 D 9/06			A 23 D 9/06	
A 61 K 7/00			A 61 K 7/00	H
C 09 K 15/32			C 09 K 15/32	E
			審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 6 頁)	C 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-268582

(22)出願日 平成7年(1995)10月17日

(71)出願人 000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(72)発明者 戸谷 洋一郎
東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1
(72)発明者 原 節子
東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1
(72)発明者 大久保 剛
茨城県つくば市春日2-17-14
(72)発明者 田中 幸久
茨城県つくば市梅園2-24-5
(72)発明者 日比野 英彦
東京都練馬区旭丘2-22-1

(54)【発明の名称】 リン脂質組成物

(57)【要約】

【課題】 十分な抗酸化性を有するリン脂質組成物及び油脂組成物を提供する。

【解決手段】 リン脂質100重量部に対してカロチノイド系色素0.01~0.1重量部とトリコフェノール0.1~1.0重量部を含むリン脂質組成物およびトリグリセライド100重量部に対して、前記のリン脂質組成物を10~50重量部含む油脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】リン脂質100重量部に対してカロチノイド系色素0.01~0.1重量部とトコフェロール0.1~1.0重量部とを含むことを特徴とするリン脂質組成物。

【請求項2】リン脂質が高度不飽和脂肪酸残基を有することを特徴とする請求項1に記載のリン脂質組成物。

【請求項3】トリグリセリド100重量部に対して、請求項1または2記載のリン脂質組成物10~50重量部を含むことを特徴とする油脂組成物。

【請求項4】トリグリセリドが高度不飽和脂肪酸残基を有することを特徴とする請求項3に記載の油脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン脂質組成物および油脂組成物に関する。本発明のリン脂質組成物は、食品、化粧品、医薬品、あるいは油脂等に使用する抗酸化剤組成物として有用である。本発明の油脂組成物は、食品、医薬品として有用である。

【0002】

【従来の技術】リン脂質は、単なる栄養源や細胞膜構成成分としてだけでなく、生体内でいろいろな代謝経路に取り込まれ、免疫応答や神経組織における役割、プロスタグランジン及び関連物質の前駆物質など、その生理・薬理作用にも注目を集めている。特に、魚卵にはドコサヘキサエン酸含有リン脂質が多く、細胞分化誘導・抗炎症作用・血中脂質低下作用などがあることが知られている（油化学、43巻9号P.687-697(1994)）。また、リン脂質は古くから天然乳化剤として利用されているので、ドコサヘキサエン酸含有リン脂質を乳化などすることにより効率的なエネルギー補給並びにドコサヘキサエン酸の効用が期待される。しかし、n-3系高度不飽和脂肪酸であるドコサヘキサエン酸は酸化安定性が悪いという特徴がある。

【0003】今まで、自動酸化の連鎖反応を抑制するラジカル阻害剤であるフェノール系化合物及びアミン類、過酸化物を非ラジカル分解して不活性にする過酸化物分解剤であるイオウ化合物、リン化合物が見出されている。また、非水系では高度不飽和脂肪酸に対してリン脂質がトコフェロールとの共存により酸化の抑制に効果を持つことが報告されている（油化学、44巻1号、P.36-42(1995)）。一方、カロチノイド系色素アスタキサンチンが酸化防止活性を示すことが見いだされ、酸化防止機能のみならず生体の酸化的組織障害に対する医療活性成分としての有効性や抗炎症効果も示唆された。例えば、アスタキサンチンもしくはそのエストル又はその両者を有効成分とする酸化防止剤（特開平2-49091号公報）が開示されている。

【0004】さらに、高度不飽和脂肪酸を有する油脂の抗酸化剤として、レシチンと共にトコフェロールを用い

2

る抗酸化剤（特開昭63-9585号公報）やホスファチジルエタノールアミン及び／又はホスファチジルセリンとトコフェロールとを用いること（特開平2-208390号公報）が開示され、抗酸化剤としてのリン脂質の有効性が報告されているが、十分な抗酸化性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、十分な抗酸化性を有するリン脂質組成物および油脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は次の（1）～（4）からなる。

（1）リン脂質100重量部に対してカロチノイド系色素0.01~0.1重量部とトコフェロール0.1~1.0重量部とを含むことを特徴とするリン脂質組成物。

（2）リン脂質が高度不飽和脂肪酸残基を有することを特徴とする（1）に記載のリン脂質組成物。

20 （3）トリグリセリド100重量部に対して、（1）または（2）に記載のリン脂質組成物を10~50重量部含むことを特徴とする油脂組成物。

（4）トリグリセリドが高度不飽和脂肪酸残基を有することを特徴とする請求項3に記載の油脂組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いるリン脂質は魚体、魚卵、リン脂質産生菌体、大豆、卵黄などから溶剤抽出法やカラムクロマト法による分別により得ることができる。リン脂質産生菌体は、たとえば、エントモフトーラ属菌体（*Entomophthora s.p.*）である。特に、高度不飽和脂肪酸を含有する魚体、魚卵など海産動物由来のリン脂質が好ましい。

【0008】本発明に用いるトリグリセリドは、植物油、動物油および魚油由来のもの菌体産生油などである。特に、高度不飽和脂肪酸を含有するトリグリセリドが好ましい。本発明において高度不飽和脂肪酸は、 α -リノレン酸、 γ -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸（以下DHAと略す）である。菌体由来のトリグリセリドは、たとえば、アラキドン酸産生菌であるモルティエラ糸状菌（*Mortierella*）およびハエカビ属菌体、エイコサペンタエン酸産生菌であるシュワネラ属菌（*Shewanella s.p.*）、ドコサヘキサエン酸産生菌であるマイクロアルジェ属菌体などがあげられる。

【0009】本発明においてカロチノイド系色素は、例えばアスタキサンチン、ツナキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチンなどであり、好ましくはアスタキサンチンである。アスタキサンチンは、化学合成品のほか魚卵、イカおよび魚類由来の油脂又はオキアミの体脂質、酵母や藻類等の產生する油脂から溶剤抽出法やカラムクロマ

50

ト法による分別により得ることができる。アスタキサンチン産生酵母は、たとえば、ファフィア属酵母 (*Phaffia rhodozyma* s.p.) などである。アスタキサンチン産生藻類は、たとえば、ハマトコッカス属藻類 (*Haematococcus* s.p.) などである。

【0010】本発明において、カロチノイド系色素の配合は、リン脂質組成物100重量部に対して0.01～0.1重量部添加する。0.01重量部より少ないと抗酸化性が劣り、0.1重量部より多くても効果は変わらない。

【0011】本発明に用いるトコフェロールは、 α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -および ζ -体のいずれも使用でき、天然濃縮トコフェロールまたはこれを油脂で希釀したものが好ましく、いずれも市販品が使用できる。

【0012】本発明において、リン脂質とトコフェロールの配合は、リン脂質100重量部に対してトコフェロールを0.1～1.0重量部添加する。0.1重量部より少ないと抗酸化性が劣り、1.0重量部より多くても効果は変わらない。

【0013】本発明のリン脂質組成物はリン脂質中の脂肪酸部分の抗酸化性に有用であり、食品、化粧品、医薬あるいは油脂等に適用できるが、特に月見草油、アマニ油、エゴマ油、シソ油、魚油、高度不飽和脂肪酸産生菌体由来油等の高度不飽和脂肪酸を含む油脂の酸化防止にも適用することができる。

【0014】本発明のリン脂質組成物を油脂の抗酸化剤とするには、油脂100重量部に対してリン脂質を10～50重量部添加する。10重量部より少ないと抗酸化性が劣り、50重量部より多くても効果は変わらない。

【0015】

【発明の効果】本発明のリン脂質組成物は、十分な抗酸化性を有するのでそのまま、食品、化粧品、医薬品の原料とすることができます。また、抗酸化剤組成物としてトリグリセリドを含む油脂に添加することもできる。本発明の油脂組成物は、食品、医薬品として有用である。

【0016】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例、比較例で用いたリン脂質はイクラの卵の抽出物であり、トリグリセリドはイクラ油から精製されたものである。

【0017】試験方法は次のとおりである。試料に対する酸化安定性として油脂基準分析法（自動酸化試験）に基づいた電位差滴定法より過酸化物価（PV）、油脂基準分析法よりカルボニル価（CV）を求めた。脂肪酸組成およびDHA残存率はガスクロマトグラフィーによって求めた。PVは、脂質過酸化第1次生成物である脂質ヒドロペルオキシドの値を大きく反映し、CVは、脂質過酸化第2次生成物であるアルデヒド類の値を大きく反映する。DHA残存率は、自動酸化されにくい飽和脂肪酸であるバルミチン酸を内部標準とし、バルミチン酸とDHA

Aのガスクロマトグラフィーのピーク面積比を求め、自動酸化試験開始時を100とした時の残存率を求めた。

【0018】実施例1

イクラ油から抽出したリン脂質100重量部に対してアスタキサンチン0.05重量部とトコフェロール0.4重量部とを含むリン脂質組成物を試験に用いた。原料中の脂肪酸組成比を表1に示す。

【0019】

【表1】

表1 試料油の脂肪酸組成 単位：重量%

脂肪酸※	実施例1	実施例2
14:0	2.8	3.3
16:0	20.4	13.7
16:1	1.8	6.4
18:0	7.8	3.1
18:1	13.3	22.6
20:1	2.5	1.7
20:4	1.7	3.6
20:5	18.6	18.6
22:5	4.4	5.2
22:6	21.5	18.2
その他	5.2	5.6

※脂肪酸：（炭素数：二重結合数）

【0020】PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。本発明のリン脂質組成物は、カロチノイド系色素またはトコフェロールを含まないリン脂質に比べ酸化安定性に有意な効果が認められた。

【0021】実施例2

トリグリセリド100重量部に対して、実施例1で使用したリン脂質組成物30重量部をリン脂質組成物として用いた。原料中の脂肪酸組成比を表1に示した。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3、および表4に示す。

【0022】比較例1-1

実施例1で使用したイクラ抽出油から分離精製したリン脂質画分のみを試料油として用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0023】比較例1-2

比較例1-1で用いたリン脂質画分100重量部にトコフェロールを0.1重量部添加したものを試料油として用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0024】比較例1-3

比較例1-1で用いたリン脂質画分100重量部にアスタキサンチン0.014重量部添加したものを試料油と

5

して用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0025】比較例2-1

実施例2で使用したイクラ抽出油から分離精製したトリグリセリド画分のみを試料油として用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0026】比較例2-2

比較例2-1で用いたトリグリセリド画分75重量部にイクラ抽出油から分離精製したリン脂質25重量部添加したものを試料油として用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0027】比較例2-3

表2 過酸化物価(PV) 単位: Meq/kg

経過時間(h)		100	250	400
実施例1	PL+Toc+As	0	0	25
比較例1-1	PL	300	400	400
1-2	PL+Toc	200	300	250
1-3	PL+As	70	90	140
実施例2	TG+PL+Toc+As	0	0	30
比較例2-1	TG	200	1900	1500
2-2	TG+PL	250	300	300
2-3	TG+PL+Toc	100	150	150
2-4	TG+As	1200	2400	1600

PL; リン脂質

Toc; トコフェロール

As; アスタキサンチン

TG; トリグリセリド

【0030】

6

* 比較例2-1で用いたトリグリセリド画分75重量部にイクラ抽出油から分離精製したリン脂質25重量部とトコフェロールを0.1重量部とを添加したものを試料油として用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0028】比較例2-4

比較例2-1で使用したトリグリセリド画分100重量部にアスタキサンチンを0.014重量部添加したものを試料油として用いた。PV、CVおよびDHA残存率の分析結果を表2、表3および表4に示す。

【0029】

【表2】

【表3】

7
表3 カルボニル価

経過時間(h)		100	250	400
実施例1	PL+Toc+As	10	20	20
比較例1-1	PL	100	180	200
1-2	PL+Toc	120	200	250
実施例2	TG+PL+Toc+As	20	30	30
比較例2-1	TG	40	160	180
2-2	TG+PL	150	250	300
2-3	TG+PL+Toc	30	50	80

P L ; リン脂質

T o c ; トコフェロール

A s ; アスタキサンチン

T G ; トリグリセリド

【0031】

20【表4】

表4 D H A 残存率 単位: %

経過時間(h)		100	250	400
実施例1	PL+Toc+As	95	20	20
比較例1-1	PL	60	20	10
1-2	PL+Toc	80	50	30
実施例2	TG+PL+Toc+As	90	30	30
比較例2-1	TG	85	20	0
2-2	TG+PL	70	30	10
2-3	TG+PL+Toc	90	80	75

P L ; リン脂質

T o c ; トコフェロール

A s ; アスタキサンチン

T G ; トリグリセリド

【手続補正書】

【提出日】平成7年11月24日

【補正内容】

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【0031】

【補正対象項目名】0031

【表4】

【補正方法】変更

表4 DHA残存率 単位: %

経過時間(h)	100	250	400
実施例1 PL+Toc+As	95	85	80
比較例1-1 PL	50	20	10
1-2 PL+Toc	80	50	30
実施例2 TG+PL+Toc+As	90	85	80
比較例2-1 TG	85	20	0
2-2 TG+PL	70	30	10
2-3 TG+PL+Toc	90	80	75

P L ; リン脂質

T o c ; トコフェロール

A s ; アスタキサンチン

T G ; トリグリセリド

フロントページの続き

(51)Int.Cl.°

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 15/34

C 0 9 K 15/34

C 1 1 B 5/00

C 1 1 B 5/00